

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 230**

51 Int. Cl.:

B01D 15/00 (2006.01)

C10G 19/08 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2008 E 08754546 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2190787**

54 Título: **Eliminación de compuestos de azufre residuales de una corriente cáustica**

30 Prioridad:

10.09.2007 US 900105

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.05.2016

73 Titular/es:

**MERICHEM COMPANY (100.0%)
5455 OLD SPANISH TRAIL
HOUSTON, TX 77023, US**

72 Inventor/es:

ZHANG, TIEJUN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 569 230 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Eliminación de compuestos de azufre residuales de una corriente cáustica

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a un proceso para la eliminación de compuestos de azufre residuales de una corriente cáustica líquida. Más específicamente, mi invención adsorbe disulfuros de una corriente cáustica usando un adsorbente de carbono activado. En otra realización, mi invención combina tanto la adsorción como la oxidación catalítica para eliminar los compuestos de azufre residuales de una corriente cáustica usando ftalocianina metálica soportada sobre un adsorbente sólido. Mi invención también se puede integrar en un proceso para la eliminación de contaminantes de azufre a partir de hidrocarburos usando regeneración cáustica como proceso de pulido, minimizando así la necesidad de costosos procesos de lavado con disolvente.

15 Antecedentes de la invención

La eliminación de contaminantes de azufre, específicamente mercaptanos, de corrientes de hidrocarburos por medio de materiales cáusticos es muy conocida. Del mismo modo, también es muy conocida la oxidación de estos mercaptanos a disulfuros poniendo en contacto la corriente rica en materiales cáusticos con un catalizador sólido en presencia de oxígeno, seguido de la separación de los disulfuros de los materiales cáusticos tratados. Independientemente de los procesos de oxidación y/o separación empleados, siempre habrá compuestos de azufre residuales que permanezcan en la solución cáustica tratada. Con las necesidades acuciantes de procesos más económicos que también sean más compactos, existe la necesidad de reemplazar el lavado tradicional con disolventes por un proceso de pulido menor más eficaz para producir cáusticos libres azufre que se puedan volver a usar para el tratamiento de hidrocarburos contaminados con azufre.

La promulgación de la Ley de Aire Limpio de EE.UU. de 1990 ha alcanzado su cenit en América del Norte con el requisito de que la mezcla de la gasolina contenga menos de 10 ppm en peso de azufre. Desde un punto de vista práctico esto significa que la refinería normalmente prepara una mezcla de gasolina que contiene menos de 5 ppm en peso, para tener en cuenta la contaminación en la pared de la tubería por "incrustaciones" residuales de azufre procedente de envíos anteriores y la precisión del método de prueba dictado por la Ley de Aire Limpio.

Otra consecuencia de la Ley de Aire Limpio de 1990 ha sido el cierre de pequeñas refinerías ineficientes en Estados Unidos que ha pasado de más de 330 refinerías en 1980 a menos de 175 refinerías en 2007. En los últimos 25 años no se han construido nuevas refinerías, pero las expansiones en las refinerías y las importaciones han satisfecho la demanda de gasolina en Estados Unidos.

Las refinerías existentes también se han sometido a operaciones más rigurosas de la Unidad de craqueo catalítico de fluidos para reducir la cantidad de combustible pesado, mientras se produce gasolina de mayor octanaje adicional y el aumento de la producción de olefinas. Estas olefinas son de propano/propileno y butano/isobutano/isobutileno. Estos son las materias primas para la siguiente etapa de procesamiento, que consiste en una unidad de alquilación. Algunas refinerías alquilan amilenos (penteno) en función de sus modelos económicos.

La mayoría de las refinerías usan una unidad de alquilación de HF (ácido fluorhídrico) o ácido sulfúrico para alquilar butilenos mixtos o propilenos y butilenos mixtos. La alquilación es un proceso donde el isobutano reacciona con la olefina para producir una parafina de cadena ramificada. Puesto que el azufre es perjudicial para el proceso de alquilación, en la mayoría de las refinerías hay implementado un sistema de tratamiento cáustico para extraer los mercaptanos de metilo y etilo extraídos fácilmente y los mercaptanos de propilo más difíciles presentes en la corriente mixta de gas licuado de petróleo olefínico ("GLP").

Normalmente, se emplean contactores líquido-líquido para el tratamiento cáustico y en algunos casos contactores de fibra-película como se describe en las patentes de Estados Unidos n°. 3.758.404; 3.977.829 y 3.992.156. Para conservar los cáusticos, casi siempre se emplea un regenerador cáustico. Un diagrama de flujo típico del proceso para el tratamiento de LPG implica un primer tratamiento cáustico usando al menos un contactor líquido-líquido para extraer los contaminantes de azufre, normalmente mercaptanos, de la alimentación de LPG, que genera una solución cáustica "agotada" que es rica en mercaptano o la denominada solución enriquecida en cáusticos, separando el LPG en el contactor, oxidando la solución enriquecida en cáusticos para transformar los mercaptanos a disulfuros (normalmente denominado aceite de disulfuro ("ADS")) que genera una solución cáustica "oxidada", y a continuación usando un separador por gravedad para separar el ADS de la solución cáustica oxidada. En algunos casos, se usa un lecho de carbón granular junto con el dispositivo de sedimentación por gravedad como coalescente para ayudar adicionalmente en la separación del ADS de los cáusticos oxidados. Una vez que se retira el ADS, el cáustico regenerado se puede procesar adicionalmente y a continuación se recicla, en el que se mezcla con cáustico de composición fresca y se usa en los contactores líquido-líquido para el tratamiento de la alimentación de LPG. Más habitualmente, se requiere un procesamiento de pulido adicional con el fin de reducir los mercaptanos no convertidos y el ADS residual preferentemente por debajo de 5 ppm en peso como azufre. La presencia de mercaptanos sustanciales en el cáustico regenerado no es deseable ya que puede causar una pérdida de la eficacia

de extracción y presenta la posibilidad de formación de disulfuros aguas abajo. La presencia de ADS sustancial en el cáustico regenerado da lugar a un reingreso o una re-extracción indeseable del ADS hacia los hidrocarburos durante el proceso de extracción de hidrocarburo-cáustico.

5 El lavado con disolventes es una tecnología conocida y a menudo se usa como etapa de pulido para extraer el ADS residual del cáustico. Sin embargo, debido a las limitaciones de la transferencia de masa y de equilibrio, estas operaciones de la unidad de lavado del disolvente por lo general requieren múltiples etapas con mayores costes de capital y operativos. Además, el lavado de disolvente es ineficaz para eliminar mercaptanos del cáustico. Del mismo modo, el proceso de centrifugación y separación de membrana adolecen de altos costes y la incapacidad de conseguir menos de 5 ppm en peso de azufre.

10 El pulido de adsorción es otra tecnología que se puede usar. La desulfuración de adsorción se ha aplicado para eliminar los compuestos de azufre de hidrocarburos tales como gasolina y diésel. En las patentes de Estados Unidos 7.093.433; 7.148.389; 7.063.732; y 5.935.422 se muestran ejemplos. Sin embargo, los adsorbentes presentados en estas patentes y en otra literatura son ineficaces en medios cáusticos.

15 Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de desarrollar una tecnología que pueda eliminar económicamente tanto disulfuros como mercaptanos de cáusticos como proceso de pulido para lograr menos de 20 ppm en peso de azufre, preferentemente menos de 5 ppm y lo más preferentemente menos de 2 ppm.

20 El documento GB-A-782.942 describe un proceso para la reducción del sulfuro de hidrógeno y el contenido de azufre de mercaptano de licores alcalinos cáusticos acuosos. El documento EP-A-0203574 describe un aparato y un proceso mediante el cual se trata una corriente de destilado de hidrocarburo ácido para oxidar los mercaptanos. El documento US-A-2853432 describe la regeneración de reactivos alcalinos usados por oxidación en presencia de un catalizador de ftalocianina. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe un proceso que pueda alcanzar menos de 20 ppm en peso de azufre.

25 Mi proceso usa una sola etapa de separación por oxidación y adsorción (SOA) para eliminar tanto disulfuros como mercaptanos de la solución cáustica. El proceso de SOA reemplaza el lavado con disolvente, como etapa de pulido y, cuando se usa después de la separación de ADS en bruto, convierte mercaptanos residuales a ADS y elimina todo el ADS residual, incluido el ADS que se formó *in situ* a partir de mercaptanos. Además, mi proceso es extremadamente económico en comparación con los métodos tradicionales para la eliminación de compuestos de azufre residuales de soluciones cáusticas, reduciendo al mínimo los costes de capital y operativos. Estas y otras ventajas resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada de la invención.

30 Sumario de la invención

35 Como se ha mencionado, mi invención se refiere a procesos para la eliminación de compuestos de azufre residuales que permanecen en una solución cáustica oxidada formada durante la regeneración cáustica. Mi invención puede adsorber ADS residual sobre un adsorbente de carbono activado, tal que la corriente cáustica recuperada contiene menos de 20 ppm en peso, preferentemente menos de 5 ppm en peso (como azufre) de compuestos de azufre.

40 Aunque es bien conocido el uso de la oxidación como medio para transformar los mercaptanos a ADS, dichos procesos conocidos normalmente no convierten todos los mercaptanos a ADS, dejando así hasta el 5 % o más de los mercaptanos en la corriente del producto de la reacción de oxidación. Antes de esta invención, los mercaptanos no convertidos siempre se dejaban sin convertir en el cáustico regenerado, que afecta negativamente al proceso subsiguiente de extracción cáustico-hidrocarburos. Lo que no se ha realizado antes de mi invención es que los mercaptanos residuales se puedan convertir a ADS y se adsorban, junto con el ADS residual no eliminado en el proceso de separación que normalmente sigue la oxidación de corrientes ricas en cáusticos, todo en una sola etapa.

45 Mi proceso se puede integrar fácilmente en diagramas de flujo del proceso de regeneración cáustica nuevos y existentes, en el que se genera una corriente rica en materiales cáusticos cuando se ponen en contacto contaminantes de azufre procedentes de GLP y otras corrientes de hidrocarburos con bajo contenido en cáusticos.

50 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para tratar una corriente cáustica enriquecida en mercaptano como se describe en la reivindicación 1.

55 Como se usa en este documento, el aceite de disulfuro o ADS se entiende que incluye una mezcla de posibles disulfuros, incluyendo disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo, disulfuro de metil-etilo y disulfuros superiores. Del mismo modo, el término mercaptano se entiende que incluye cualquiera de una clase de compuestos orgánicos de azufre que son similares al alcohol y al fenol, pero que contienen un átomo de azufre en lugar del átomo de oxígeno, y específicamente incluye mercapturos. Los compuestos que contienen -SH como grupo principal unido directamente al carbono se denominan "tioles".

60 Los adsorbentes preferidos para el uso en el proceso de la invención son carbonos activados que tienen una alta capacidad de adsorción de ADS, que tienen volúmenes de poro de 0,5-1,5 cm³/g BJH N₂ y/o áreas de superficie de 500-2000 m²/g de BET, fabricados a partir de materias primas como el carbón, lignito, madera, turba, hueso de

aceituna y cáscara de coco. Ejemplos son MRX a base de lignito Norit, la serie Nuchar a base de madera MeadWestvaco, los carbones activados CPG a base de carbón de Calgon. Los carbones activados granulares pueden ser bolitas granulares o extruidas. Las temperaturas de operación oscilan entre 10 °C aproximadamente y 100 °C aproximadamente (50 a 212 °F aproximadamente), preferentemente de 24 °C aproximadamente a 79 °C aproximadamente (75 a 175 °F aproximadamente), y más preferentemente de 24 °C aproximadamente a 65 °C aproximadamente (75 a 150 °F aproximadamente). Mi proceso puede trabajar a presión ambiente o a presiones operativas que normalmente se encuentran en los diagramas de flujo del proceso de regeneración de cáusticos.

Estos y otros objetos resultarán más evidentes a partir de la descripción detallada de la realización preferida contenida a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra esquemáticamente una posible realización del proceso de mi invención usando solo adsorción o una combinación de oxidación y adsorción en una sola etapa para eliminar los compuestos de azufre residuales de una corriente cáustica que ha experimentado la oxidación y la separación de la mayoría del ADS generado en la oxidación de la solución enriquecida en cáusticos.

La Figura 2 es una representación gráfica que muestra la eficacia de mi invención, en la que se refina una alimentación cáustica que contiene un promedio de 86 ppm en peso de compuestos de azufre para que contenga menos de 1 ppm en peso de mercaptano y menos de 2 ppm en peso de ADS en el producto cáustico.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Como se ha indicado, mi invención se refiere a un nuevo proceso para la integración en un sistema de procesamiento de regeneración de cáusticos que está diseñado para eliminar los compuestos de azufre residuales de una corriente cáustica oxidada después de la separación en bruto del ADS formado durante la oxidación. Una aplicación específica de mi invención se refiere a un proceso de pulido para eliminar los contaminantes de azufre a partir de corrientes cáusticas residuales oxidadas que son perjudiciales para los procesos aguas abajo, en particular en el tratamiento cáustico de hidrocarburos, tales como LPG. Más específicamente, mi invención elimina la necesidad de lavado con un disolvente caro para obtener cáustico empobrecido que tiene menos de 5 ppm en peso de compuestos de azufre y que es adecuada para reciclar por puesta en contacto con los hidrocarburos contaminados.

La Figura 1 ilustra una realización de mi invención en la que alimentación de LPG, contaminada con compuestos de mercaptano, por ejemplo mercapturo de metilo y etilo, se introduce por la línea 1 a una sección de tratamiento cáustico 3. El diseño específico de la sección de tratamiento cáustico no es crítico para mi invención; sin embargo, un diseño preferido incluye contactores por etapas que funcionan en una configuración a contracorriente, con una configuración de contactor más preferida que usa contactores líquido-líquido de película de fibra. Estas, así como otras configuraciones de contactores, son muy conocidas por los expertos en la materia. El cáustico empobrecido se introduce a través de la línea 5 en la sección de tratamiento 3 del contactor donde entra en contacto con el GLP introducido a través de la línea 1. El cáustico usado en mi invención puede ser de cualquier tipo conocido en la técnica para endulzar hidrocarburos, incluyendo soluciones que comprenden NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, amoníaco, extracción de ácidos orgánicos, o sus mezclas. Preferentemente, el cáustico comprende soluciones de hidróxido de potasio acuoso y soluciones de hidróxido de sodio acuoso que tienen una concentración del 1 % aproximadamente al 50 % aproximadamente, más preferentemente del 3 % aproximadamente al 25 % aproximadamente, aún más preferentemente del 5 % aproximadamente al 20 % aproximadamente, en peso de hidróxido alcalino.

El LPG esencialmente libre de azufre se elimina de la sección del contactor 3 a través de la línea 7 y se usa en procesos posteriores, por ejemplo, en una unidad de alquilación. Por esencialmente libre de azufre queremos decir que el GLP tiene un nivel de azufre de < 150 ppm de azufre total, preferentemente < 20 ppm de azufre total y más preferentemente < 10 ppm de azufre total. La solución cáustica de la sección del contactor 3 es una solución cáustica enriquecida que se elimina a través de la línea 9. La solución enriquecida en cáusticos contiene los mercaptanos en forma de mercapturos y otros contaminantes de azufre extraídos de la alimentación de LPG.

La solución enriquecida en cáusticos de la sección de tratamiento cáustico a continuación se introduce al dispositivo de oxidación 10. Al igual que con los contactores líquido-líquido, el diseño exacto del dispositivo de oxidación no es crítico para mi invención y se puede usar cualquiera de una serie de diseños de dispositivo de oxidación, tales como dispositivo de oxidación de burbujas de aire, relleno sólido no catalítico y tecnología de catalizador sólido. Un dispositivo de oxidación preferido es uno que contiene un lecho sólido de catalizador, preferentemente un catalizador que contiene un metal activo, tal como cobalto, impregnado sobre un soporte sólido, por ejemplo, carbón activado. Un catalizador más preferido es el que se comercializa por Merichem Company bajo el nombre de marca ARI™-120L. En una realización alternativa de mi invención, se introduce un pequeño volumen de corriente de disolvente 11 en el dispositivo de oxidación 10 junto con la corriente rica en materiales cáusticos. Esta corriente de disolvente se puede mezclar con la solución enriquecida en cáusticos antes de entrar en el dispositivo de oxidación o se inyecta como corriente separada en el dispositivo de oxidación. El disolvente puede ser cualquier hidrocarburo ligero que

ayude en la separación aguas abajo del ADS de la solución cáustica después de la oxidación. Como disolvente en mi invención se puede usar cualquier hidrocarburo relativamente ligero o una mezcla de dichos hidrocarburos, sin embargo, los disolventes preferidos incluyen nafta y queroseno. Aunque no se conoce específicamente el mecanismo exacto de cómo mejora el disolvente la separación del ADS de los cáusticos oxidados, una teoría es que el disolvente tiene una solubilidad de ADS mucho mayor que el cáustico, con el diferencial de su solubilidad que proporciona una fuerza que da lugar a la extracción. Este efecto se magnifica aún más por la realización del proceso en un dispositivo de película de fibra que proporciona una mayor área de la superficie interfacial. La cantidad de disolvente, basada en el porcentaje en volumen de la alimentación enriquecida en cáustico, inyectada en el dispositivo de oxidación, con la solución enriquecida en cáusticos o por separado, no es especialmente crítica para mi invención siempre que se use una cantidad mínima con el fin de mejorar el rendimiento de separación aguas abajo. Como se ha mencionado solo es necesario un pequeño volumen de disolvente, con un intervalo preferido de inyección mínima de disolvente del 0,1 % en volumen aproximadamente al 10,0 % en volumen aproximadamente, preferentemente del 0,5 % en volumen aproximadamente al 5,0 % en volumen aproximadamente, de alimentación enriquecida en cáustico a través de la línea 9.

Además de las alimentaciones enriquecidas en cáustico y en disolvente para el dispositivo de oxidación, un oxidante, tal como aire, peróxido de hidrógeno, u otro(s) gas(es) que contiene(n) oxígeno, se introduce en el dispositivo de oxidación a través de la línea 12. La cantidad de oxidante añadido al dispositivo de oxidación es suficiente para alcanzar +95 % de oxidación de los compuestos de mercaptano originalmente presentes en el GLP a compuestos de disulfuro, lo más preferentemente +99 % de oxidación. Un intervalo preferido de condiciones operativas para el dispositivo de oxidación incluye una temperatura de 24 °C aproximadamente a 93 °C aproximadamente (de 75 °F a 200 °F aproximadamente) y una caudal cáustico de hasta 10 LHSV, pero preferentemente de 38 °C aproximadamente a 65 °C aproximadamente (de 100 °F a 150 °F aproximadamente) y menos de 5 LHSV. La presión operativa de mi proceso no es crítica siempre que se mantenga las corrientes de proceso en estado líquido.

El efluente del dispositivo de oxidación 10, o los cáusticos oxidados, que es una mezcla de cáustico, ADS, y mercaptanos residuales (como mercapturos), se elimina a través de la línea 13 del dispositivo de oxidación 10 y se hace pasar al separador 14 donde el ADS en bruto se separa del cáustico usando cualquier técnica de separación conocida, por lo general un sedimentador por gravedad.

Durante la operación del separador 14 se forman dos capas en la parte inferior del recipiente de recogida 21, una capa inferior 23 que comprende solución cáustica y una capa superior 22 que comprende el ADS en bruto formado durante la etapa de oxidación. Como se ha mencionado, la Fig. 1 también ilustra una realización alternativa en la que se añade una pequeña corriente de disolvente aguas arriba del dispositivo de oxidación 10. Cuando se usa esta alternativa, el disolvente añadido se elimina junto con el ADS en la capa superior 22. Los gases evacuados, si los hubiera, son retirados de la parte superior del recipiente de recogida 21 a través de la línea 15. El ADS en la capa superior 22 se retira del recipiente separador 14 a través de la línea 16 y se envía a su almacenamiento o su procesamiento posterior.

El tiempo de residencia dentro del separador 14 se selecciona para lograr la máxima extracción del ADS de la fase cáustica, con el objetivo de concentrar todos los compuestos de azufre, incluyendo mercaptanos, que son menos de 500 ppm en peso, más específicamente menos de 100 ppm. Los tiempos de residencia típicos para un sedimentador por gravedad son de 90 minutos o más.

La velocidad de eliminación de la solución cáustica en la capa inferior 23 a través de la línea 17 se ajusta para mantener el tiempo de residencia correcto necesario para alcanzar los niveles de contaminantes de azufre en esta capa a 500 ppm o menos. La solución cáustica separada en la corriente 17 se dirige entonces a una unidad de pulido 24 en la que el ADS residual se adsorbe sobre un adsorbente sólido que es carbono activado. En aquellas situaciones en las que el cáustico contenga mercaptanos, el carbón activado contiene entonces un catalizador metálico para convertir los mercaptanos a disulfuros. A continuación estos disulfuros son adsorbidos sobre el adsorbente sólido. Para ayudar en esta conversión de mercaptanos, también se introduce un oxidante en la unidad de pulido 24 (mostrada por la línea de trazos 20). La cantidad de oxidante introducido en la unidad debe ser tal que sea al menos una vez, preferentemente dos veces, la cantidad estequiométrica requerida para la oxidación de los mercaptanos a disulfuros. Como se ha indicado anteriormente, los adsorbentes sólidos preferidos son carbonos activados con volúmenes de poro de 0,5-1,5 cm³/g BJH N₂ y/o áreas de superficie de 500-2000 m²/g de BET. El catalizador metálico preferentemente es una ftalocianina metálica, lo más preferentemente en la que el metal se selecciona entre hierro y cobalto, o una mezcla de estos y está sobre un soporte en el adsorbente sólido. Opcionalmente, mi invención puede incluir un proceso de regeneración mediante el cual el adsorbente sólido se somete periódicamente a un proceso de regeneración. Los expertos en la materia apreciarán que existen numerosos métodos de regeneración, tanto *in situ* como fuera de la columna, para regenerar los lechos adsorbentes, incluyendo, intercambio de iones, lavar de nuevo el disolvente, calcinación, pirólisis, etc. El método específico usado depende del adsorbente seleccionado, de si hay un catalizador presente, y de la economía y la eficacia global del proceso de pulido.

Mi invención puede producir cáustico empobrecido que tiene menos de 5 ppm en peso de contaminantes de azufre. El cáustico purificado final se retira entonces del recipiente 24 como cáustico empobrecido y se recicla a través de la línea 5 a la sección de tratamiento cáustico 3.

5 **Ejemplo**

10 Para demostrar la eficacia sorprendente e inesperada de mi invención, se llevaron a cabo pruebas de laboratorio. Una columna de 2,54 cm (1 pulgadas) de diámetro y 1,22 m (4 pies) de altura se empaquetó con un carbón activado que se había pre-impregnado con ftalocianina de cobalto. La alimentación cáustica que contiene un promedio de 86 ppm en peso de compuestos de azufre se introdujo en la columna, junto con una corriente de aire que proporciona más de cinco veces la cantidad estequiométrica requerida para la oxidación completa de los mercaptanos a disulfuro. La columna se mantuvo a 51 °C aproximadamente (125 °F aproximadamente) y 172.368,932 Pa (25 psig).

15 El rendimiento de la invención se muestra en la Figura 2. Puesto que la alimentación cáustica contenía un promedio 86 ppm peso de los compuestos de azufre, el producto cáustico contenía menos de 1 ppm en peso de mercaptanos y menos de 2 ppm de disulfuros. Los compuestos totales de azufre se encuentran esencialmente por debajo de 5 ppm de peso.

20 También es sorprendente la observación de que este rendimiento fue constante durante al menos 137 horas de funcionamiento continuo sin ningún cambio significativo. Durante este período, el lecho de carbón activado había adsorbido compuestos de azufre que representaban el 17 por ciento en peso aproximadamente (como azufre) de su propio peso.

25 Cuando eventualmente el lecho de carbón se satura, se puede reemplazar con un nuevo lecho de material o se puede regenerar para varios ciclos de uso. La economía y la eficacia de la regeneración dictan la elección.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para tratar una corriente cáustica enriquecida en mercaptano, que comprende, en combinación,
- 5 a) introducir una corriente de cáustica enriquecida que contiene compuestos de mercaptano en un dispositivo de oxidación (10);
- b) oxidar los compuestos de mercaptano a aceite de disulfuro (ADS) a un nivel de conversión del 90 % o superior en presencia de un oxidante y formar una mezcla que comprende ADS y cáustico, y mercaptanos residuales;
- 10 c) extraer la mezcla formada en la etapa b) del dispositivo de oxidación (10) e introducir la mezcla en un dispositivo de separación (14);
- d) separar una parte sustancial del ADS del cáustico en el dispositivo de separación (14) permitiendo que la mezcla forme dos capas líquidas distintas, una capa inferior (23) que comprende una fase cáustica y una capa superior (22) que comprende una fase de ADS, en una zona de recogida (21);
- 15 e) extraer la fase de ADS del dispositivo de separación (14) retirando la capa superior (22) y extrayendo la fase cáustica que contiene menos de 500 ppm en peso de compuestos de azufre del dispositivo de separación (14) retirando la capa inferior (23);
- f) introducir la corriente cáustica de la etapa e) como corriente de alimentación en una unidad de pulido (24) que contiene un lecho de carbón activado;
- 20 g) adsorber sobre el carbono activado los disulfuros introducidos en la unidad de pulido (24) como parte de los compuestos de azufre en la corriente cáustica de la etapa f); y
- h) extraer de la unidad de pulido (24) un producto de corriente cáustica refinada que comprende menos de 20 ppm en peso (como azufre) de compuestos de azufre.
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que los compuestos de azufre en la corriente de alimentación cáustica a la unidad de pulido (24) comprenden menos de 100 ppm de peso como azufre.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que los compuestos de azufre en el producto de la corriente cáustica refinada comprenden menos de 5 ppm en peso como azufre.
- 30 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que los compuestos de azufre en la corriente de alimentación cáustica a la unidad de pulido (24) comprenden menos de 50 ppm en peso como azufre.
5. El proceso de la reivindicación 1 en el que el carbón activado tiene un volumen de poros de 0,5-1,5 cm³/g BJH N₂ y/o área de superficie de 500-2000 m²/g de BET.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos una parte del carbón activado se somete a un proceso de regeneración.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 1 en el que
- i. se introduce un oxidante en la unidad de pulido (24);
- ii. mezclar y poner en contacto la corriente cáustica y el oxidante dentro de la unidad de pulido (24) en presencia de un catalizador de ftalocianina metálica soportada sobre carbón activado;
- 45 iii. convertir mercaptanos a través de un proceso de oxidación que están presentes como parte de los compuestos de azufre en la corriente cáustica de la etapa f) a disulfuros; y
- iv. adsorber sobre el soporte de carbón activado los disulfuros formados en el proceso de oxidación de la etapa iii. y los disulfuros introducidos en la unidad de pulido (24) como parte de los compuestos de azufre en la corriente cáustica de la etapa f).
- 50 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el metal se selecciona del grupo que comprende cobalto, hierro y sus mezclas.
9. El proceso de la reivindicación 7, en el que se introduce un disolvente al dispositivo de oxidación (10) en la etapa a) y la extracción del disolvente con la fase de ADS en la etapa e).
- 55

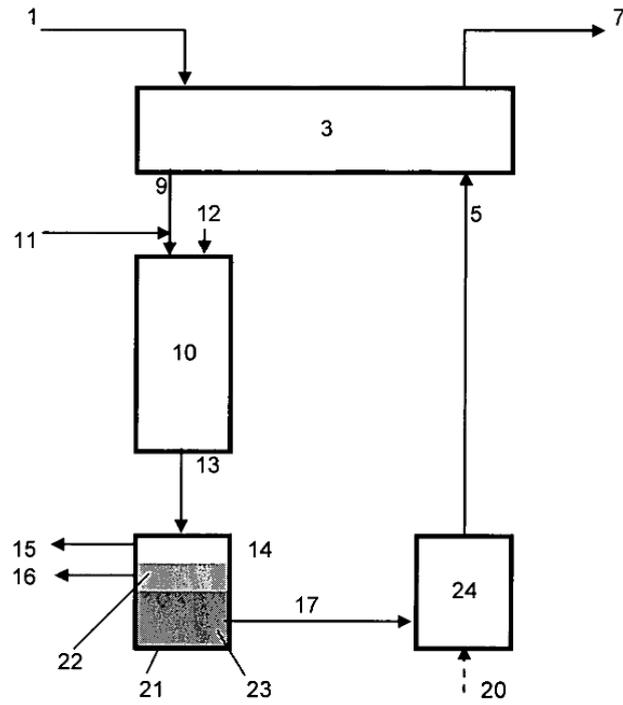


FIGURA 1

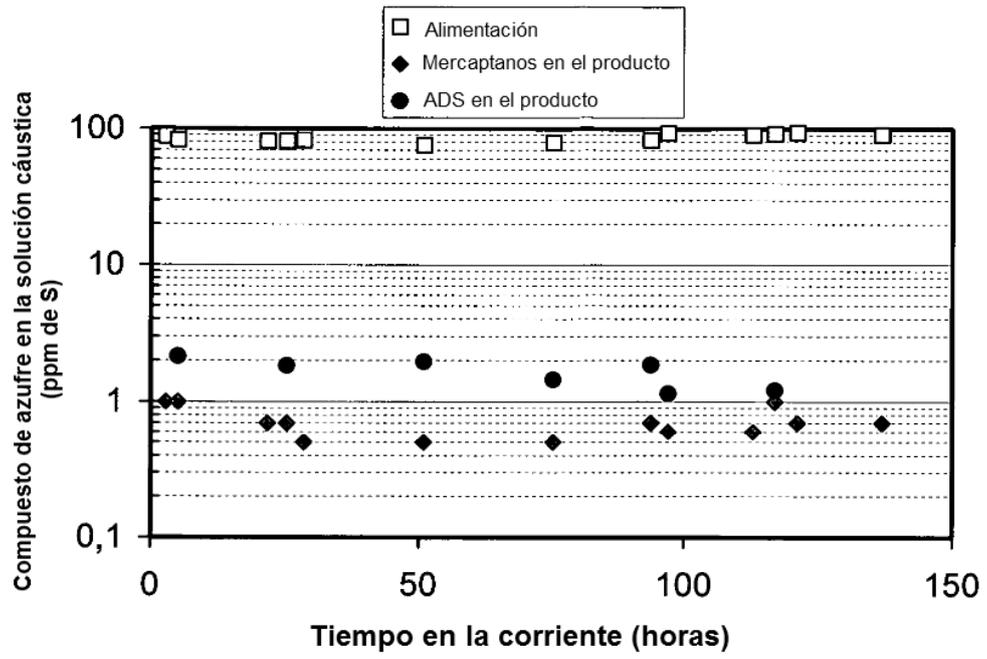


FIGURA 2